UEBER DIE EINWIRKUNG

VON

PHOSPHORPENTACHLORID

AUF

ACETYLDIPHENYLAMIN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

FERDINAND MICHEL

AUS MAINZ.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN

1881.

Ueber die Einwirkung

von

Phosphorpentachlorid

auf

Acetylphenylamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

(Genehmigt von der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Freiburg im Breisgau)

von

Ferdinand Michel

aus Mainz.

Freiburg i. B.

Buchdruckerei von Chr. Lehmann

1891.

Seinem verehrten Oheim

Herrn Dr. Ferd. Reinh. Michel

gewidmet

vom

Verfasser.

Seinem verehrten Obern

Herrn Dr. Prof. Reinh. Michel

zugeeignet

vom

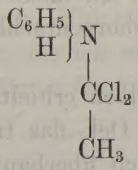
Verfasser.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetanilid hat Lippmann[1]) einen krystallinischen Körper von basischem Charakter erhalten, den er anfangs für ein dem von A. W. Hofmann dargestellten Aethenyldiphenyldiamin Isomeres hielt, den er jedoch später als identisch mit demselben nachwies.

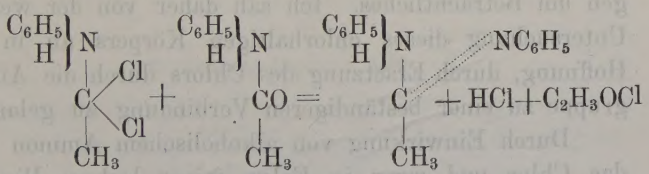
Es erfolgt die interessante Bildung dieser Base im Ganzen nach folgender Gleichung:

$$\left(\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right)N\Big)_2 + PCl_5 = \left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}N_2 + C_2H_3OCl + HCl + PCl_3O$$

die unzweifelhaft in zwei Phasen verläuft, indem zuerst aus einem Molekül Acetanilid das entsprechende Chlorid



gebildet wird, und dieses sich mit einem zweiten unveränderten Moleküle der Acetylverbindung umsetzt, nach der Gleichung:



[1]) Berl. Ber. VII. 1.

Wenn diese Erklärung richtig ist, dann muss sich der Verlauf der Reaktion wesentlich verschieden gestalten, wenn das im Acetanilid noch vorhandene Ammoniakwasserstoffatom durch eine weitere Phenylgruppe ersetzt ist, wenn man also Phosphorpentachlorid auf Acetyldiphenylamin zur Einwirkung bringt.

Es werden hierbei wie im Acetanilid, so auch im Acetyldiphenylamin vorerst für das Sauerstoffatom des Acetylradicales zwei Chloratome eintreten; doch besitzen diese unbeständigen Dichloride das Bestreben, ihre Chloratome sei es als Salzsäure, sei es als Acetylchlorid wieder austreten zu lassen und verursachen hierdurch theils eine mehrfache festere Bindung, theils eine molekulare Anhäufung: Es kann jedoch durch eine weitere Umsetzung des aus Acetyldiphenylamin entstehenden Dichlorides kein Analogon des Aethenyldiphenyldiamins entstehen, dessen Bildung hauptsächlich das im Acetanilid noch vorhandene Wasserstoffatom bedingt.

Mit Vergnügen nahm ich daher den Vorschlag des Herrn Professor Claus an, mich mit dem Studium der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetyldiphenylamin zu befassen.

Als Produkt derselben erhielt ich ein chlorhaltiges, äusserst unbeständiges Oel, das trotz aller Bemühungen weder krystallisirt, noch überhaupt in reinem Zustande isolirt erhalten werden konnte, da es sich in Folge seiner Unbeständigkeit fortwährend zersetzt. Aus demselben Grunde differirten die Chlor- und Kohlenstoffbestimmungen um Beträchtliches. Ich sah daher von der weitern Untersuchung dieses chlorhaltigen Körpers ab in der Hoffnung, durch Ersetzung des Chlors durch die Amidogruppe zu einer beständigeren Verbindung zu gelangen.

Durch Einwirkung von alkoholischem Ammon wird das Chlor und zwar in Folge seiner lockern Bindung schon bei gewöhnlicher Temperatur substituirt unter

Bildung eines krystallinischen Körpers von basischem Charakter. Aus diesem wird durch Salzsäure in der Kälte Ammoniak abgespalten, und es tritt dabei für die Amidogruppe die Hydroxylgruppe ein, während beim Eindampfen mit Salzsäure oder beim blosen Erhitzen über 100° C. eine tiefergehende Zersetzung stattfindet und Diphenylamin regenerirt wird. Unter diesen Umständen musste natürlich die beabsichtigte Darstellung eines Platindoppelsalzes unterbleiben. Die äusserst geringen Ausbeuten liessen mich dann von der weitern Untersuchung abstehen, um so mehr, da ich als Hauptprodukte phosphorhaltige, organische Körper erhielt, die selbst beim Kochen mit Kalilauge keine Phosphorsäure abspalten liessen. Hierdurch dokumentiren sie sich als keine Phosphorsäureäther, sondern als Verbindungen, in denen der Phosphor als direkt an Kohlenstoff gebunden anzunehmen ist. Schon öfters sind bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die verschiedenartigsten organischen Verbindungen derartige intermediäre, phosphorhaltige Produkte erhalten worden, doch immer haben sich dieselben ihrer Unbeständigkeit wegen der nähern Untersuchung entzogen.

Die Körper jedoch, die ich erhielt, sind äusserst beständig und durch öfteres Umkrystallisiren auch leicht rein zu erhalten.

Darstellung und Eigenschaften des Acetyldiphenylamins.

1. Mit Acetylchlorid.

Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf in Benzol gelöstes Diphenylamin hatten Merz und Weith[1]) Acetyldiphenylamin in Gestalt keilförmiger Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt sie zu 99° C. angeben, während ich auf gleiche Weise aus reinem, von Kahlbaum bezogenem Diphenylamin farblose Krystalle erhielt, die bei 103° C. unzersetzt schmelzen.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Acetylchlorid auf Diphenylamin ein: Bringt man berechnete Mengen in einem Kölbchen zusammen, so beginnt die Reaktion sofort; die Masse erwärmt sich unter reichlicher Entwicklung von Salzsäuredämpfen und löst sich schliesslich, wenn einige Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt wird, zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Man zieht die zerriebene Masse mit Aether aus, destillirt denselben ab und löst das restirende Oel in Alkohol. Es krystallisirt nach kurzer Zeit das Acetyldiphenylamin in farblosen, schön ausgebildeten Krystallen aus, die ebenfalls bei 103° C. unzersetzt schmelzen.

2. Mit Essigsäureanhydrid.

Eisessig wirkt trotz mehrstündigem Erhitzen am Rückflusskühler auf Diphenylamin nicht ein; es wird

[1]) Berl. Ber. VI. 1511.

letzteres durch Wasser aus der essigsauren Lösung unverändert wieder ausgeschieden.

Erhitzt man molekulare Mengen Essigsäureanhydrid und Diphenylamin am aufwärts gerichteten Kühler, so geht letzteres in Lösung und nach einiger Zeit tritt eine ziemlich heftige Reaktion ein, die allmälig in ein ruhiges Aufkochen der Flüssigkeit übergeht. Nach ein- bis zweistündigem Erhitzen wird die noch warme Flüssigkeit in eine Schaale gegossen; es scheidet sich aus der essigsauren Lösung das Acetyldiphenylamin in grossen, bis zu 2^{cm} langen Krystallen vom Schmelzpunkte 103° C. aus.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung

$(C_6H_5)_2NH + (C_2H_3O)_2O = (C_6H_5)_2NC_2H_3O + C_2H_4O_2$.

Eine Umsetzung in der Art, dass die beiden Acetylreste mit zwei Molekülen Diphenylamin zusammentreten unter Bildung eines Moleküles Wasser findet nicht statt; denn bringt man nur ein Molekül Essigsäureanhydrid auf zwei Moleküle Diphenylamin zur Einwirkung, so ergibt sich neben gebildetem Acetyldiphenylamin viel unverändertes Diphenylamin.

Diese Darstellung mit Essigsäureanhydrid ist der zuerst angeführten bedeutend vorzuziehen: Die Reaktion verläuft gleichmässiger, die Belästigung durch auftretende Salzsäuredämpfe fällt weg und die Substanz ist nach der ersten Krystallisation vollständig rein.

Das Acetyldiphenylamin bildet in gepulvertem Zustande eine schön weisse Masse, löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Chloroform. Aus der heissen wässrigen Lösung scheidet es sich beim Erkalten blätterig krystallinisch aus. Auch sublimirt es unzersetzt zu feinen Nadeln.

0,164 Gr. Substanz gaben bei der Verbrennung mit gepulvertem Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale

0,479 Gr. CO_2 entsprechend 79,65% C.

0,096 Gr. H_2O „ 6,5% H.

Aus der Formel

$$(C_6H_5)_2NC_2H_3O$$

werden

	Berechnet:		Gefunden:
C_{14}	= 168 =	79,62	79,65
H_{13}	= 13 =	6,16	6,5
N	= 14 =	6,64	—
O	= 16 =	7,58	—
	211	100,00.	

Bei Anwesenheit von salpetersauren Dämpfen färbt sich das Acetyldiphenylamin bläulich; Zusatz von Salpetersäure dagegen ruft die tiefblaue Färbung des Diphenylaminblau hervor. Dieser Farbstoff wird auch bei allen von mir erhaltenen Derivaten des Acetyldiphenylamins durch Salpetersäure gebildet; er lässt sich aber meist durch Ausziehen mit verdünntem Alkohol trennen, in dem er äusserst leicht löslich ist.

Salzsäure lässt sich mit Acetyldiphenylamin nicht zu einem Salze vereinigen. Beim Erkalten der heissen sauren Lösung scheidet sich das Acetyldiphenylamin unverändert wieder aus. Mit dem Eintritt des Acetylrestes hat das Diphenylamin seine, wenn auch nur schwachen basischen Eigenschaften und hiermit auch die den Aminen eigne Fähigkeit verloren, sich mit einem Molekül Halogenwasserstoff oder Alkoholjodiden zu vereinigen; denn auch Versuche, Jodmethyl und Benzylchlorid zu addiren, blieben ohne Erfolg.

Rauchende Salpetersäure wirkt energisch auf Acetyldiphenylamin ein; es restirt ein in Wasser unlösliches, bräunlichgelbes Harz, das sich zu goldgelben Fäden ziehen lässt. In Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig löslich, lässt es sich jedoch nicht mit Wasserdämpfen destilliren. Nur nach längerem Stehen scheidet sich das Nitroprodukt aus einer concentrirten alkoholi-

schen Lösung krystallinisch aus. Reiner erhält man es durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure; giesst man diese Lösung in feinem Strahle in Wasser, so scheidet sich eine voluminöse, hellgelbe Masse aus, die aus Alkohol nach längerem Stehen krystallinisch erhalten wurde.

A. W. Hofmann[1]) erhielt aus Benzoyldiphenylamin Mono- und Di-Nitroprodukte, welche durch Zersetzen mit alkoholischem Natron Mono- und Di-Nitrodiphenylamin lieferten, indem die Benzoylgruppe als Benzoësäure abgespalten wird. Eine analoge Einwirkung findet statt, wenn die Nitroprodukte des Acetyldiphenylamins mit alkoholischer Kalilauge gekocht werden. Es wird die Acetylgruppe abgespalten und unter dem Mikroskope konnte ich in der durch Wasser ausgefällten Substanz kleine gelbe und rothe Nadeln erkennen, die dem Di- und Tetranitrodiphenylamin zu entsprechen scheinen. Diese Nitroprodukte, sowie die aus denselben durch Reduktion erhaltenen Amidoverbindungen wurden jedoch nicht weiter verfolgt.

[1]) Ann. der Chem. u. Pharm. 132. 160.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetyldiphenylamin.

1. Bei gewöhnlicher Temperatur

wirkt Phosphorpentachlorid auf Acetyldiphenylamin nicht ein.

2. Bei höherer Temperatur

ist die Einwirkung zu energisch, die Zersetzung greift so tief, dass die Masse verkohlt.

3. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade

findet eine gemässigtere Reaktion statt.

In einem Kölbchen wird die innig gemengte Masse erwärmt und gegen die Wasserdämpfe durch eine aufgesetzte Glasröhre geschützt. Sie bräunt sich und löst sich unter reichlicher Entwicklung von Salzsäuredämpfen zu einer rothbraunen Flüssigkeit, die bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erwärmt und nach dem Erkalten in Aether aufgenommen wird. Zur Zersetzung des überschüssigen Phosphorpentachlorids und des gebildeten Phosphoroxychlorids wird mit Wasser durchgeschüttelt. Dieses färbt sich gelblich, indem sich etwas Oel löst und nach einiger Zeit scheiden sich aus dem Wasser schöne gelbe Nadeln aus. Sie schmelzen bei 91° C. ohne sich zu zersetzen. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man sie in schönen, dem Acetyldiphenylamin sehr ähnlichen Krystallen. Ihr Schmelzpunkt wird jedoch durch das Umkrystallisiren fortwährend

erhöht, bis sie bei etwa 225° C. constant schmelzen; jedoch tritt hierbei Zersetzung ein. Die gelbe Farbe war somit nur eine Verunreinigung und von wesentlichem Einflusse auf den Schmelzpunkt.

Beim Eindampfen des zum Durchschütteln verwandten Wassers scheidet sich ebenfalls ein krystallinischer Körper aus: Derselbe ist durch ein Harz verunreinigt, welches sich nur durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol entfernen lässt. Man erhält farblose Krystalle, die bei etwa 225° C. ebenfalls unter Zersetzen schmelzen.

Beide Körper verbrennen nur äusserst schwierig auf dem Platinbleche und hinterlassen Asche. Es tritt beim Verbrennen ein phosphorähnlicher Geruch auf. Aus beiden Körpern konnte jedoch durch Kochen mit Kalilauge kein Phosphor in Gestalt von Phosphorsäure abgespalten werden; schmilzt man aber mit Soda und Salpeter, löst die Schmelze in Wasser und säuert mit Salpetersäure an, so entsteht auf Zusatz von molybdänsaurem Ammon der charakteristische gelbe Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammonium. In Späterm werde ich auf diese phosphorhaltigen Körper zurückkommen.

Die ätherische Lösung wird bis zur neutralen Reaktion des Wassers damit durchgeschüttelt, durch einen Scheidetrichter getrennt und der Aether abdestillirt. Es bleibt ein röthlich-braunes Oel zurück, aus welchem sich nach einiger Zeit Krystalle ausscheiden. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol lassen sie das anhaftende Oel vollständig entfernen. Beim Verbrennen auf dem Platinbleche hinterlassen sie Asche, und es tritt der Phosphorgeruch auf. Hierdurch und durch den gleichen Schmelzpunkt (225° C.) erweisen sie sich als identisch mit dem durch Eindampfen des Wassers erhaltenen Körper.

Bei zahlreichen folgenden Versuchen wandte ich sowohl genau molekulare Mengen Phosphorpentachlorid, als auch die verschiedensten andern Verhältnisse an. Trotzdem

gelang es mir nicht, den phosphorhaltigen Körper von dem gebildeten Oele vollständig zu trennen.

Ich musste mich daher nach einem Lösungsmittel umsehen, in welchem der phosphorhaltige Körper unlöslich ist und das sich weniger leicht mit Wasser mischt. In Chloroform fand ich den die gesuchten Eigenschaften vereinigenden Körper, dessen grösseres specifisches Gewicht ebenfalls zu Statten kommt und in der Folge löste ich also die nach längerm Erwärmen des Gemenges von einem Moleküle Acetyldiphenylamin und einem Moleküle Phosphorpentachlorid entstehende ölartige Flüssigkeit in Chloroform. Beim Durchschütteln mit Wasser bemerkte ich noch viel unzersetztes Phosphorpentachlorid und wandte desshalb bei einem andern Versuch nur ein halbes Molekül an, welches auch zur Zersetzung des sämmtlichen Acetyldiphenylamin ausreichte.

Die Chloroformlösung wird bis zur neutralen Reaktion des Wassers damit durchgeschüttelt, zuerst durch einen Scheidetrichter und dann der sichern Abscheidung der Wassertheilchen wegen durch eine Bürette von dem Wasser getrennt. Lässt man sie dann noch mehrere Tage über reinen Aetzkalkstücken stehen, so kann man sicher sein, sämmtliches Wasser entfernt zu haben. Nach Abdestilliren des Chloroforms restirt ein gelbliches Oel, löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, Petroleumäther und Benzol. Aus diesen Lösungen scheidet es sich jedoch selbst nach wochenlangem Stehen wieder ölig aus. In der Kälte erstarrt es nicht. Ebensowenig konnte es krystallinisch erhalten werden, wenn man zu seiner alkoholischen oder essigsauren Lösung tropfenweise Wasser hinzusetzte, bis sich die hierdurch entstehende Trübung beim Erwärmen eben noch löste. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich und kann desshalb nicht sublimirt werden; beim Destilliren mit Wasser geht mit den Wasserdämpfen ein Oel über, das in der Vorlage krystallinisch erstarrt.

Nach mehrmaligem Lösen in Alkohol und Fällen durch Wasser wurde eine farblose, blätterige Masse erhalten, die den Schmelzpunkt 54° C. zeigte, sich somit als Diphenylamin erwies, welches nur durch Zersetzung des gebildeten Oeles entstanden sein konnte.

Alle diese ohne Erfolg versuchten Methoden gestatteten die vollständige Reinigung des aus Acetyldiphenylamin gebildeten Körpers nicht. Zur Bestimmung desselben musste das nach Abdestilliren des Chloroforms erhaltene Oel verwandt werden. Dasselbe verbrennt auf dem Platinbleche ohne Rückstand und enthält ausser Kohlenstoff noch Stickstoff und Chlor. Letzteres wird nur durch Glühen mit Kalk vollständig abgespalten. Aus der durch Salpetersäure neutralisirten Lösung wird mit salpetersaurem Silber das Chlor als Chlorsilber gefällt und bestimmt.

Von dem im Porzellanschiffchen längere Zeit über Schwefelsäure und dann bei 70° C. im Trockenofen bis zu constantem Gewichte getrockneten Oele gaben:

I. 0,505 Gr. Substanz 0,1118 Gr. AgCl oder 5,61% Cl.
II. 0,276 „ „ 0,0714 Gr. AgCl „ 6,4% Cl.

Beim Glühen mit Kalk setzt sich in dem kalten Theile der Röhre eine blätterig krystallinische Masse an. Löst man diese in Alkohol, so scheiden sich auf Zusatz von Wasser flimmernde Blättchen aus, die bei 54° C. unzersetzt schmelzen und sich hierdurch als Diphenylamin charakterisiren.

Elementaranalysen.

Die bei 70° C. getrocknete Substanz wurde im Porzellanschiffchen mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrome verbrannt bei vorgelegter Kupfer- und Silberspirale.

I. 0,1674 Gr. Substanz gaben:
0,397 Gr. CO_2 entsprechend 64,6% C.
0,202 Gr. H_2O „ 13,4% H.

II. und 0,2498 Gr. Substanz

0,633 Gr. CO_2 oder 69,11% C.
0,227 Gr. H_2O „ 10,1% C.

Diese unter einander so bedeutend differirenden Resultate der Chlor- und Kohlenstoffbestimmungen, sowie die Beobachtung, dass die ursprünglich hellgelbe Substanz sich beim Trocknen bräunte und schliesslich bei constantem Gewichte schwarzbraun gefärbt war, beweisen, dass bei höherer Temperatur leicht Zersetzung erfolgt. Bei weitern Analysen beschränkte sich daher das Trocknen der Substanz auf blosses Stehenlassen im Exsiccator und es fand nun auch eine weit geringere Zersetzung statt.

Denn es gaben nun bei

Chlorbestimmungen

0,34 Gr. Substanz 0,094 Gr. AgCl oder 6,82% Cl.
0,5004 Gr. gaben 0,174 Gr. AgCl oder 8,59% Cl.

Elementaranalysen.

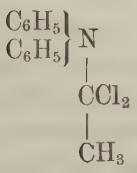
I. 0,274 Gr. ergaben:

0,7526 Gr. CO_2 entsprechend 74,91% C.
0,183 Gr. H_2O „ 7,41% H.

II. 0,2724 Gr. gaben:

0,7902 Gr. CO_2 entsprechend 78,59% C.
0,16 Gr H_2O „ 6,5% H.

Wenn auch die Resultate dieser Analysen sehr verschieden sind, so lässt sich aus ihnen trotzdem erkennen, dass das analysirte Oel nicht das Dichlorid ist, welches aus Acetyldiphenylamin durch Ersetzung des Sauerstoffatomes durch zwei Chloratome entstehen müsste. Denn es berechnen sich aus der Formel:



26,7% Chlor, gefunden wurden jedoch im Mittel nur 6,8%. Und es folgert sich daraus weiter, dass wenn das Dichlorid primär entstanden ist, dieser unbeständige Körper in einen ebenfalls unbeständigen, aber bedeutend chlorärmeren Körper übergeht.

4. In Chloroformlösung.

Die weiter gehende Zersetzung des Dichlorides konnte leicht durch die zu scharfe Einwirkung des Phosphorpentachlorids verursacht werden. Ich suchte desshalb bei einem weitern Versuche die direkte Einwirkung desselben zu vermeiden, löste das Acetyldiphenylamin in Chloroform und fügte nach und nach die nöthige Menge Phosphorpentachlorid hinzu. Beim Erwärmen am Rückflusskühler findet eine stetige Einwirkung statt, die bis zum Aufhören der Entwicklung von Salzsäure fortgesetzt wurde. Die etwas dunkler gefärbte Chloroformlösung mit Wasser durchgeschüttelt liefert als Hauptprodukt einen phosphorhaltigen, krystallinischen Körper und nur in geringer Menge ein Oel, das sich in Allem dem oben beschriebenen chlorhaltigen Oele gleich verhält.

5. Im zugeschmolzenen Rohre.

Andererseits war es von Interesse die Produkte, die bei einer energischeren Einwirkung des Phosphorpentachlorids entstehen, kennen zu lernen. Ich schloss desshalb das Gemenge von Acetyldiphenylamin und Phosphorpentachlorid in Röhren ein und erwärmte während 6—8 Stunden im Wasserbad auf 100° C. Beim Oeffnen der erkalteten

Röhren entweicht viel Salzsäure und es ist der Röhreninhalt zu einem dunkelrothen Oele verflüssigt. Dasselbe wurde in Chloroform aufgenommen, mit Wasser durchgeschüttelt und die Chloroformlösung mittelst eines Scheidetrichters getrennt. Aus ihr blieb nach Abdestilliren des Chloroforms das gleiche chlorhaltige Oel zurück. Auch der phosphorhaltige Körper war nebenbei gebildet worden.

Bei diesen, wie auch bei den vorhergehenden Versuchen erhielt ich somit niemals das einfache Dichlorid, sondern stets ein äusserst unbeständiges, chlorhaltiges Oel, welches durch Zersetzung des Dichlorids entsteht.

Ich sah nun von der weitern Untersuchung des Oeles ab und hoffte aus demselben durch Einwirkung von Ammoniak eine beständigere, fasslichere Verbindung darzustellen.

Darstellung der Amidoverbindung.

I. Versuch.

1 Molekül Acetyldiphenylamin wurde mit einem Moleküle Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erwärmt und die erhaltene rothbraune Flüssigkeit in Aether aufgenommen. Durch Einleiten von Ammoniak scheidet sich unter starkem Erwärmen viel Chlorammonium aus. Die ätherische Lösung wird hiervon abfiltrirt und der Aether verdunsten lassen: Es bleibt ein Oel zurück, das durch Wasser als zähe Masse ausgefällt, jedoch nicht krystallisirt erhalten wurde. In verdünnter Salzsäure löst sich ein Theil des Oeles, wird aber durch Ammoniak wieder ölförmig ausgeschieden.

II. Versuch.

Schon bei der Darstellung des chlorhaltigen Körpers war die Beobachtung gemacht worden, dass derselbe in Chloroformlösung weniger dem Einflusse des Wasser's unterworfen und in Folge dessen weniger zersetzt wird, als in seiner ätherischen Lösung. Bei weitern Versuchen leitete ich desshalb in die Chloroformlösung des chlorhaltigen Körpers Ammoniak ein, erhielt jedoch auch so keinen krystallinischen Körper.

III. Versuch.

Nach Abdestilliren des Chloroforms schloss ich das restirende Oel mit ungefähr dem gleichen Volumen starken alkoholischen Ammoniak's in Röhren ein.

Ueber Nacht hatten sich, ohne dass erwärmt worden war, an dem Glase sternförmig gruppirte Krystallnadeln angesetzt, die auf dem Platinbleche leicht und ohne Asche verbrannten. Die ursprünglich gelbrothe Flüssigkeit war dunkelroth geworden und bei längerem Stehen schieden sich hieraus noch mehr Krystalle aus. Von der dunkelrothen Flüssigkeit wird abfiltrirt; es werden die kirschrothen Nadeln behufs Reinigung mehrere Male mit Aether ausgewaschen, in dem sich der Farbstoff leichter als die Krystalle löst. Diese sind nun beinahe farblos; durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man sie völlig rein. Beim Erkalten der filtrirten Lösung scheiden sich kleine farblose Nadeln aus, die nach Absaugen und Abpressen den Schmelzpunkt 186° C. zeigen. Durch Zusatz von Wasser wird die in Alkohol gelöste Substanz ebenfalls ausgefällt; es schmelzen auch diese farblose Nadeln bei 186° C.

Die Ausbeute war jedoch nur eine sehr geringe. Auch schied sich aus der Mutterlauge bei weiterm Stehen Nichts mehr aus, selbst wenn dieselbe nach Abdestilliren des Alkohols mit einer neuen Menge alkoholischen Ammon aufgenommen oder damit im zugeschmolzenen Rohre bei 100° C. erhitzt wurde. Durch Wasser wurde ein Oel ausgeschieden.

Es konnte leicht der Fall sein, dass die Grösse der Ausbeute von der Menge des angewandten Phosphorpentachlorids abhängig ist. In obigem Falle waren auf zwei Moleküle Acetyldiphenylamin nur ein Molekül Phosphorpentachlorid angewandt worden. Bei Einwirkung der doppelten Menge während 7—8 Stunden auf dem Wasserbade färbte sich das nach Abdestilliren des Chloroforms zurückbleibende Oel beim Stehen mit alkoholischem Ammon weder dunkelroth, noch krystallisirte Etwas aus. Ebensowenig erhielt ich den bei 186° C. schmelzenden Körper, wenn ich das innige Gemenge von Acetyldiphenyl-

amin und Phosphorpentachlorid nur bis zur Verflüssigung der Masse auf dem Wasserbade erwärmte oder einen grossen Ueberschuss von Phosphorpentachlorid anwandte.

Auch erfolgte die Bildung desselben nicht in Chloroformlösung oder im zugeschmolzenen Rohre.

Die erhaltenen Nadeln lösen sich in kaltem Alkohol nur schwierig, leichter beim Erwärmen und werden aus der alkoholischen Lösung durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. Auf diese Weise lassen sie sich leicht von dem gleichzeitig gebildeten Chlorammonium trennen. In Aether sind sie nur schwierig löslich, während sie in Wasser unlöslich sind und beim Kochen damit nicht verändert werden.

Beim Erwärmen unter 100° C. wird die Substanz nicht zersetzt; über 100° C. erhitzt färbt sie sich bräunlich und es entweichen Dämpfe, die dem Geruch nach als Diphenylamin anzusprechen sind. Um dieses zu constatiren wurde der Versuch in etwas grösserem Maasstabe wiederholt und die Dämpfe zur Condensation gebracht. Es sammelte sich ein Oel an, das beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Behufs Reinigung nahm ich die Substanz in Alkohol auf und erhielt auf Zusatz von Wasser eine Trübung, aus der nach kurzer Zeit farblose, flimmernde Blättchen hervorgingen. Nach dem Trocknen zeigten dieselben den Schmelzpunkt 54° und bestätigten somit die vermuthete Bildung von Diphenylamin.

Chlor konnte in den erhaltenen Nadeln weder durch Kochen mit Kalilauge, noch durch Glühen mit Kalk und Versetzen der neutralisirten Lösung mit salpetersaurem Silber nachgewiesen werden. Stickstoff ist dagegen darin enthalten. Von der unter 100° C. getrockneten Substanz lieferten bei den Elementaranalysen mit Kupferoxyd gemengt und mit vorgelegter Kupferspirale im Sauerstoffstrom verbrannt:

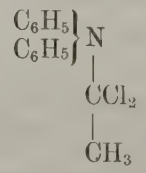
I. 0,15 Gr.
0,412 Gr. CO_2 entsprechend 76,65% C.
0,089 Gr. H_2O „ 6,63% H.
II. 0,257 Gr.
0,722 Gr. CO_2 gleichkommend 76,61% C.
0,184 Gr. H_2O „ 7,71% H.
III. 0,227 Gr.
0,634 Gr. CO_2 entsprechend 76,17% C.
0,152 Gr. H_2O „ 7,44% H.

Stickstoffbestimmungen.

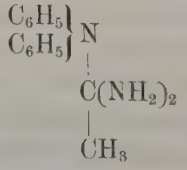
Dieselben wurden nach der Methode von Dumas ausgeführt und ergaben:

I. Bei Anwendung von 0,38 Gr. Substanz 40,4^{cm} N, bei 18° und 732^{mm} Barometerstand oder 11,81% N.
II. 0,2923 Gr. Substanz gaben bei 20° und 733^{mm} Druck 35,4^{cm} oder 13,07% N.

Durch das Resultat dieser Analysen ist die, allerdings zunächst liegende, Annahme ausgeschlossen: der durch Ammoniak erhaltene Körper möchte das dem Dichlorid:



entsprechende Diamid sein; denn für dessen Formel:

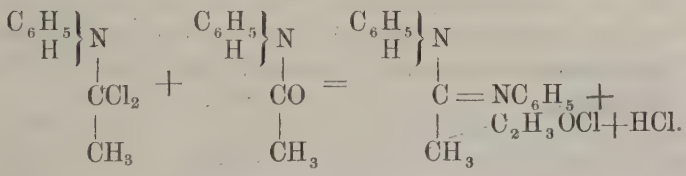


stellen sich die Zahlen wie folgt:

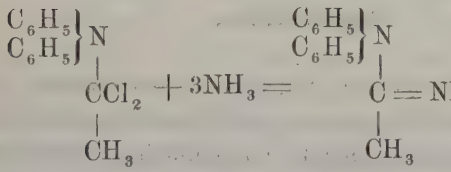
	Berechnet:		Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_{14}	= 168	= 74,01	76,65	76,61	76,17
N_3	= 42	= 18,5	11,81	13,07	—
H_{17}	= 17	= 7,49	6,63	7,17	7,44
	227	100,00.			

Aus meinen Analysen geht ferner hervor, dass die Verbindung nicht nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff besteht, sondern dass auch Sauerstoff in ihr enthalten ist und zwar berechnet sich auf 28 Atome Kohlenstoff, 4 Atome Stickstoff und 30 Atome Wasserstoff **ein** Atom Sauerstoff.

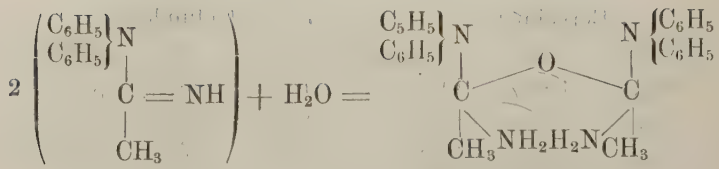
Es verläuft demnach bei der Einwirkung von Ammoniak auf das aus Acetyldiphenylamin entstandene Dichlorid die Reaktion anfangs analog der Bildung des Aethenyldiphenyldiamins aus Acetanilid.



Analog gibt:



Allein es bleibt unter diesen Umständen, da Wasser zugegen ist, diese Verbindung nicht bestehen, sondern es lagern sich zwei Moleküle derselben unter Aufnahme eines Moleküles Wasser aneinander nach dem Schema:



Berechnet:			Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_{28} =	336 =	76,71	76,65	76,61	76,17
N_4 =	56 =	12,78	11,81	13,07	—
H_{30} =	30 =	6,85	6,63	7,71	7,44
0 =	16 =	3,66	—	—	—
	438	100,00.			

Nun klärt sich auch der Sauerstoffgehalt der neuen Base, sowie die Beobachtung, dass dieselbe nicht zu erhalten war, wenn wasserfreies Ammon in die ätherische oder Chloroformlösung des Dichlorids eingeleitet wurde, mit dieser Auffassung vollkommen auf, da ja das zur Bildung nöthige Wasser fehlte. Ebenso findet die äusserst geringe Ausbeute Erklärung in der Unbeständigkeit und der hierdurch erfolgenden, weitergehenden Zersetzung des Dichlorides.

Versuche zur Darstellung eines Platin-Doppelsalzes.

Die charakteristische Eigenschaft der Amine, mit Platinchlorid dem Ammoniumplatinchlorid analoge Verbindungen zu geben, bietet ein einfaches Mittel, die Molekulargrösse derselben auf das Genauste festzustellen. Ich hoffte ebenfalls die Constitution der neuen Base durch das Platindoppelsalz zu bekräftigen.

Versetzt man die Lösung der Amidoverbindung in verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid, so wird hierdurch

ein schwammiger Niederschlag hervorgerufen, und erst nach längerem Stehen scheidet sich ein körniges, gelbes Platindoppelsalz aus, das sich an den Wänden in kleinen, gelben Octaëdern ansetzt. Der zuerst abgeschiedene, nach dem Auswaschen mit Wasser farblose Körper ist in Alkohol und Aether vollkommen löslich und enthält kein Platin.

Ein gleichzeitig ausgeführter Versuch wurde derartig modificirt, dass zur trockenen Substanz Platinchlorid und nach einiger Zeit Alkohol und Aether zugefügt wurde. Es scheidet sich ebenfalls ein körniger, hellgelber Niederschlag aus, der unlöslich in Alkohol und Aether damit bis zur neutralen Reaction des Filtrates ausgewaschen wird.

Beide Platindoppelsalze lassen sich schon äusserlich als Ammoniumplatinchlorid erkennen. Zur Sicherheit machte ich noch eine Platinbestimmung. Es gaben 0,388 Gr. bei 100° getrocknete Substanz 0,1712 Gr. oder 44,033%, während sich 44,13% Pt. berechnen.

Die Idee, dass etwa der Substanz etwas Salmiak anhängen könnte und daher die Ausscheidung des Platinsalmiaks zu erklären sei, widerlegte sich leicht, da die alkoholische Lösung der in beiden Fällen angewandten Substanz beim Versetzen mit salpetersaurem Silber keine Spur Chlor nachweisen liess. Es kann demnach die Bildung des Ammoniumplatinchlorids nur von einer durch Salzsäure bewirkten Zersetzung und Abspaltung von Ammoniak herrühren. Diese Annahme wurde nun auch direkt bestätigt, insofern bei den letzten Versuchen aus der von dem ausgeschiedenen Platinsalmiak filtrirten Lösung durch Wasser nach einiger Zeit ein neuer krystallinischer Körper ausgeschieden wird. Dieser krystallisirt in farblosen Blättchen, die bei 85° C. schmelzen, während der Schmelzpunkt der Amidoverbindung bei 186° liegt.

Unter diesen Umständen musste allerdings auf die Darstellung eines Platindoppelsalzes verzichtet werden;

doch bot auch das durch Salzsäure neben Ammoniak entstehende Zersetzungsprodukt grosses Interesse.

Untersuchung des durch Einwirkung von Salzsäure entstehenden Körpers.

Dampft man die Amidoverbindung mit Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne ein, so restirt neben Chlorammonium eine blätterig krystallinische Masse.

Durch öfteres Ausziehen mit Wasser geht alles Clorammonium in Lösung und der organische Körper bleibt rein zurück. Aus Alkohol wird dieser durch Zusatz von Wasser in flimmernden Blättchen gefällt, die auf dem Platinbleche leicht und ohne Rückstand zu lassen verbrennen. Durch den Schmelzpunkt 54° charakterisiren sie sich als Diphenylamin.

Ausser diesem wird ein bräunliches Oel gebildet, das sich aus Aether und Alkohol wieder in Oeltropfen ausscheidet. Aus alkoholischer Lösung wird es durch Wasser ölförmig gefällt. Es tritt nur in sehr geringer Menge auf und gestattet aus diesem Grunde keine nähere Untersuchung.

Durch Eindampfen mit Salzsäure erfährt die Amido-Verbindung demnach eine **tiefergehende** Zersetzung unter Bildung von Diphenylamin. Die weiteren Versuche beschränkten sich daher auf Behandlung mit **kalter** Salzsäure.

Bringt man zur Amidoverbindung eine hinreichende Menge Salzsäure, so löst sich die Masse; man schüttelt mit Aether durch und trennt durch einen Scheidetrichter. Aus dem Aether scheiden sich sternförmig gruppirte Krystalle aus. Jedoch nur ein geringer Theil derselben geht in Aether, der grössere bleibt in der Salzsäure gelöst und wird auf Zusatz von Wasser in Nadeln gefällt.

Durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man dieselben vollständig rein. Da sie jedoch sehr leicht löslich sind, scheiden sie sich nur langsam aus. Schneller gelangt man zum Ziele, wenn man die Substanz zu verschiedenen Malen in Alkohol löst und durch Wasser fällt. Aus der entstehenden Trübung scheiden sich nach kurzer Zeit längliche Nadeln aus, die bei 85° unzersetzt schmelzen und auf dem Platinbleche leicht und ohne Asche verbrennen.

Von der abgepressten, über Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte getrockneten Substanz gaben, mit Kupferoxyd gemengt und mit vorgelegter Kupferspirale im Sauerstoffstrom verbrannt:

I. 0,3615 Gr.
1,016 Gr. CO_2 entsprechend 76,65% C.
0,217 Gr. H_2O „ 6,67% H.
II. 0,147 Gr.
0,414 Gr. CO_2 „ 76,86% C.
0,101 Gr. H_2O „ 7,64% H.

Stickstoff-Bestimmungen.

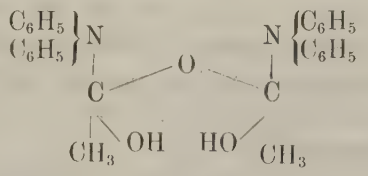
Dieselben wurden nach der Methode von Dumas ausgeführt und ergaben:

I. Bei Anwendung von 0,1806 Gr. lufttrockener Substanz 9,4$^{ccm.}$ N, bei 17° und 731,5$^{mm.}$ Barometerstand oder 5,8% N.

II. 0,2906 Gr. lufttrockene Substanz gaben bei 16° und 734,5$^{mm.}$ Druck 15,3$^{ccm.}$ N oder 5,88%.

Es ergibt sich aus diesen Zahlen, dass durch Behandlung mit Salzsäure die Hälfte des Stickstoffes aus der Amidoverbindung abgespalten wird. Für die austretenden Amidogruppen müssen jedoch zwei der Atomsumme nach gleichwerthige Radikale eintreten, da sich der Kohlenstoffgehalt nur um Geringes geändert hat.

Mit Sicherheit kann daher angenommen werden, dass zwei Hydroxylgruppen an die Stelle der Amidogruppen getreten sind, dass also eine Verbindung der folgenden Zusammensetzung entstanden ist:



Berechnet:			Gefunden:	
			I.	II.
C_{28} =	336 =	76,37	76,65	76,86
N_2 =	28 =	6,36	5,8	5,88
H_{28} =	28 =	6,36	6,67	7,64
O_3 =	48 =	10,91	—	—
	440	100,00.		

Aus diesem Körper könnte durch Abspaltung eines Moleküles Wassers wieder Acetyldiphenylamin gebildet werden. Als ich zu einem diesbezüglichen Versuch die Substanz erhitzte, zeigte sich jedoch, dass das **nicht** der Fall ist; es setzten sich in der Vorlage Oeltropfen an, die beim Erkalten krystallinisch erstarrten und sich durch den Schmelzpunkt 54° C. als Diphenylamin charakterisirten.

Quantitative Bestimmung des durch Salzsäure aus der Amidoverbindung in Gestalt von Ammoniak abgespaltenen Stickstoffs.

Um die Menge des durch Salzsäure abgespaltenen Stickstoffs zu ermitteln, versetzte ich die Amidoverbindung mit Platinchlorid und liess längere Zeit stehen. Das organische Zersetzungsprodukt wird mit Alkohol und Aether ausgezogen und zwar wäscht man das gebildete Ammoniumplatinchlorid so lange mit Alkohol aus, bis derselbe auf Zusatz von Wasser nicht mehr getrübt wird.

Bei Anwendung von 0,6002 Gr. Amidoverbindung hinterblieben nach Glühen des hieraus entstandenen Ammonium-Platinchlorids 0,1758 Gr. Pt. entsprechend 0,025 Gr. N oder 4,165%. Bei einer weiteren Bestimmung gaben 0,537 Gr. Substanz 0,075 Gr. Pt. entsprechend 0,011 Gr. N, oder 2,01%.

Wurden jedoch die beiden Stickstoffatome aus der Amidoverbindung abgespalten, so mussten 6,39% N gefunden werden. Diese Differenz konnte von der ungenügenden Einwirkung der Salzsäure herrühren. Ich erwärmte daher bei einer folgenden Analyse die Amidoverbindung längere Zeit mit Salzsäure und dampfte alsdann mit Platinchlorid zur Trockne. Der Rückstand wurde mit Alkohol und Aether ausgewaschen, und es hinterblieben nach Glühen des Ammoniumplatinchlorids 0,1964 Gr. Pt. entsprechend 0,0276 Gr. N, die bei Anwendung von 0,6238 Gr. Substanz 4,42% N gleichkommen.

Diese abermalige Differenz findet ihre Erklärung

in der Annahme, dass schon beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol durch das vorhandene, der Salzsäure analog wirkende Wasser die Amidogruppe theilweise in die Hydroxylgruppe übergeführt wurde.

Hierfür spricht auch die bei einer Stickstoffbestimmung zu nieder gefundene Prozentzahl.

Bestimmung des phosphorhaltigen Körpers.

Der in Vorstehendem schon öfters erwähnte phosphorhaltige Körper bildet sich, wenn das Oel, das bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetyldiphenylamin entsteht, in Aether oder Chloroform aufgenommen und mit Wasser durchgeschüttelt wird. Die beste Ausbeute wird erzielt, wenn überschüssiges Phosphorpentachlorid mit Acetyldiphenylamin während 7—8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, das ölartige Reaktionsprodukt in Chloroform aufgenommen und mit ungefähr der doppelten Menge Wasser durchgeschüttelt wird. Es scheidet sich nach einiger Zeit ein krystallinischer, gelblich gefärbter Körper aus. Die gelbe Farbe lässt sich leicht durch Absaugen und öfteres Auswaschen mit Chloroform entfernen.

Die ausgeschiedenen Nadeln schmelzen bei etwa 110° C., ohne sich zu zersetzen. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man farblose grosse Krystalle, die bei 225° schmelzen, sich jedoch hierbei zersetzen. Die Krystallform ist derjenigen des Acetyldiphenylamins sehr ähnlich. Der Körper enthält ausser Kohlenstoff und Phosphor noch Stickstoff und Chlor.

Durch Kochen mit Kalilauge kann der Phosphor nicht abgespalten werden; man muss zur quantitativen

Bestimmung desselben mit Soda und Salpeter schmelzen. Die Schmelze wird unter Zusatz von etwas Salzsäure in Wasser gelöst und die Phosphorsäure aus ammoniakalischer Lösung durch Magnesiamixtur gefällt. Durch Glühen wurde in gewöhnlicher Weise der Phosphorgehalt aus der pyrophosphorsauren Magnesia bestimmt.

Von der über Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte getrockneten Substanz gaben:

Phosphor-Bestimmung.

I. 0,5406 Gr.
0,1825 Gr. $P_2O_7Mg_2$ od. 0,051 Gr. P = 9,432% P.

Chlor-Bestimmungen.

Das Chlor konnte gleichfalls nicht durch Kochen mit Kalilauge abgespalten werden, sondern musste nach Glühen der Substanz mit Kalk aus salpetersaurer Lösung durch salpetersaures Silber als Chlorsilber gefällt und bestimmt werden.

Von der lufttrockenen Substanz gaben:

I. 0,595 Gr.
0,2278 Gr. AgCl = 0,0575 Gr. Cl = 9,6% Cl.
II. 0,41 Gr.
0,1686 Gr. AgCl = 0,0417 Gr. Cl = 10,16% Cl.
III. 0,295 Gr.
0,1236 Gr. AgCl = 0,0306 Gr. Cl = 10,37% Cl.
IV. 0,3356 Gr.
0,1362 Gr. AgCl = 0,0337 Gr. Cl. = 10,09% Cl.

Elementaranalysen.

Von der lufttrockenen Substanz gaben mit chromsaurem Blei unter Vorlegung einer Kupfer- und Silberspirale im Sauerstoffstrom verbrannt:

I. 0,2238 Gr.
0,384 Gr. CO_2 entsprechend 46,81% C.
0,112 Gr. H_2O „ 5,55% H.
II. 0,2962 Gr.
0,521 Gr. CO_2 „ 47,9% C.
0,1464 Gr. H_2O „ 5,93% H.
III. 0,232 Gr.
0,42 Gr. CO_2 oder 49,37% C.
0,14 Gr. H_2O „ 6,01% H.
IV. 0,403 Gr.
0,76 Gr. CO_2 „ 51,47% C.
0,242 Gr. H_2O „ 6,66% H.

Stickstoff-Bestimmung.

Dieselbe wurde nach der Methode von Dumas ausgeführt und ergab:

Bei Anwendung von 0,41 Gr. lufttrockener Substanz 15,8ccm. N bei 21° und 736mm. Druck oder 4,22% N.

Wasser-Bestimmungen.

I. 0,944 Gr. lufttrockene Substanz verloren bei 105°
0,0946 Gr. Wasser oder 10,02%.
II. 1,029 Gr. Substanz
0,105 Gr. Wasser oder 10,2%.
III. 0,604 Gr. Substanz
0,062 oder 10,3% Wasser.

Aus den Resultaten dieser Analysen folgert sich die Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\Big\} N - C \begin{matrix} Cl \\ PO_2 \end{matrix} - CH_3 + 2\,H_2O,$$

deren Zahlen sich folgendermassen stellen:

	Berechnet:		Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
14 C	= 168	= 50,99	46,8	47,9	49,37	51,47
Cl	= 35,5	= 10,77	9,6	10,16	10,37	10,09
P	= 31	= 9,41	9,43	—	—	—
N	= 14	= 4,24	4,22	—	—	—
17 H	= 17	= 5,17	5,55	5,93	6,01	6,66
4 O	= 64	= 19,42	—	—	—	—
	329,5	100,00				

Für zwei Moleküle Krystallwasser werden

Berechnet: Gefunden:

10,92% 10,2% 10,02% und 10,3%.

Von der entwässerten Substanz gaben bei Phosphorbestimmungen:

I. 0,746 Gr.

0,28 Gr. $P_2O_7Mg_2$ gleichkommend 0,078 o. 10,47% P.

II. 0,438 Gr. Substanz:

0,1588 Gr. $P_2O_7Mg_2$ oder 0,044 Gr. und 10,13% P.

Es werden Berechnet: Gefunden:

10,56% 10,47 und 10,13%.

Der phosphorhaltige Körper ist demnach analog den Nitroverbindungen zusammengesetzt. Wie in diesen die Nitrogruppe (NO_2) direkt an Kohlenstoff lagert, so ist in der neuen Verbindung die Phosphorgruppe (PO_2) unmittelbar an Kohlenstoff gebunden. Mit dem Eintritt eines Atomes Chlors erlangt auch der neue Körper analog einigen halogenisirten Nitroverbindungen saure Eigenschaften.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden im Freiburger Laboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Claus ausgeführt, und ich ergreife mit Vergnügen die Gelegenheit, meinen verehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. A. Claus, sowie Herrn Hofrath von Babo für die mir stets gewährte Unterstützung bei meinen Arbeiten an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im März 1881.